TP N°5

Mesures conductimétriques : étalonnages de la cellule

1. Principe d'une mesure conductimétrique

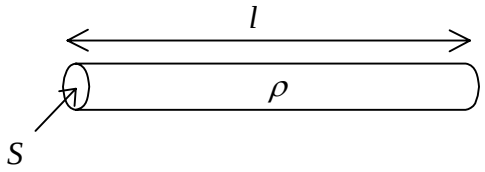
Sont conducteurs du courant électrique non seulement les métaux (les porteurs de charges sont alors uniquement des électrons) et les semis conducteurs (les porteurs de charges sont de deux types : électrons et "trous" positifs), mais aussi certains milieux liquides que l'on appelle des **solutions électrolytes**. Les porteurs de charges sont des anions négatifs et des cations positifs.

Cas d'un métal

Pour un métal, la résistance est donné par la relation :

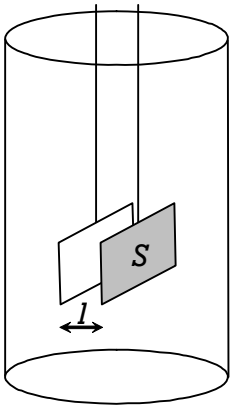
$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

où l est la longueur du conducteur,
S sa section droite
ρ la résistivité du métal.



Cette résistivité ρ dépend de la nature du métal et, pour un métal donné, de la température.

Cas d'un électrolyte



Pour une solution électrolytique, on peut reprendre la même relation à condition de plonger dans le liquide une "***cellule conductimétrique***" constituée par deux électrodes de platine platiné (recouvertes de platine pulvérulent) planes, parallèles l'une à l'autre, assujetties par un support à distance fixe l'une de l'autre.

La longueur l de la solution conductrice correspond à la distance entre les électrodes et la section S à la surface en regard des deux électrodes.

La résistivité ρ dépend :

- de la nature des espèces ioniques présentes dans le milieu,
- de leurs concentrations,
- de la température.

On pourra effectuer la mesure de la résistance R du volume de solution compris entre les électrodes. Si les caractéristiques de la cellule (l et S ou mieux leur rapport k_c) sont connues, on en déduira alors la résistivité de la solution.

En fait, en chimie, on préfère souvent parler de la conductivité γ qu'il est facile de calculer à partir de la résistivité :

$$\boxed{\gamma = \frac{1}{\rho}}$$

Cette conductivité γ étant liée à la composition de la solution, on peut envisager différentes applications :

- méthodes d'étude du comportement des électrolytes,
- dosages conductimétriques,
- détermination de différentes constantes d'équilibres ioniques (K_a, K_s...),
- étude de la cinétique de certaines réactions.

A priori, on pourrait penser que la mesure d'une résistance de solution électrolyte peut se faire par n'importe laquelle des méthodes précédemment étudiées.

En fait, il faut se placer impérativement dans des conditions qui empêchent tout risque d'électrolyse ; ce qui modifierait la nature de la solution et qui ferait perdre toute signification à la mesure.

Pour ces mesures particulières de résistances, on utilise deux types de "conductimètres" :

- les uns, les plus répandus, sont en fait des ohmmètres conçus de façon à ce que la courant parcourant le volume de solution soit parfaitement négligeable. Ils portent généralement des échelles graduées en ohms et des échelles graduées en siemens, donnant directement la conductance G :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} = \gamma \cdot \frac{s}{l} = \gamma \cdot k_c \qquad \text{où} \qquad k_c \text{ est la constante de cellule}$$

- les autres correspondent à un montage de pont de Wheatstone alimenté en alternatif sous des fréquences suffisamment élevées (de 100 à 2000 Hz). Ainsi, les ions sont sollicités par le champ électrique alternatif en sens inverse deux fois par période (0,5 ms $\leq T \leq$ 10 ms) et leur mouvement résultant est nul : ils n'atteignent pas les électrodes et aucune électrolyse ne peut se produire.

Ainsi modifié le montage porte le nom de "***pont de Kohlrausch***". Du fait de son inertie, l'instrument de zéro ne peut plus être le galvanoscope : le cadre resterait immobile indépendamment du courant qui le traverse. Comme les fréquences utilisées sont dans le domaine audible, on peut utiliser un écouteur comme détecteur de zéro. On peut également utiliser un oscilloscope entre C et D : lorsque l'équilibre du pont est atteint, la tension U_{CD} est nulle et la trace observée sur l'écran cesse d'être une sinusoïde pour d'identifier à l'axe horizontal.

Conclusion : Vous ne perdrez pas de vue que les mesures conductimétriques sont de fait des mesures de résistances (ou de conductances) pour lesquelles on mesure la résistance (ou la conductance) de l'échantillon de solution compris entre les deux armatures d'une cellule conductimétrique.

2. Précautions d'emploi des cellules conductimétriques

- La cellule ne doit jamais sécher : prévoir un récipient contenant de l'eau distillée où la cellule sera plongée lorsqu'on ne l'utilise pas.
- Ne jamais toucher les électrodes : pour nettoyer la cellule, un simple rinçage avec un jet de pissette suffit, suivi d'un essuyage extérieur.
- Lorsque, dans les calculs, la constante k_c de la cellule intervient, il est prudent de la mesurer plutôt que de se fier à l'indication gravée par le constructeur. En effet, une utilisation maladroite de la cellule a pu modifier ses caractéristiques géométriques et, par conséquent, la valeur de k_c. La valeur indiquée par le constructeur est généralement exprimée avec le centimètre pour unité de longueur et peut constituer un ordre de grandeur à prendre en compte.

3. Conductivité de la solution étalon en fonction de la température

☞ Placez dans un petit Becher un peu de solution de chlorure de potassium K^+,Cl^- à la concentration c = 0,02 mol.dm^{-3}.

☞ Relevez la température de la solution et l'incertitude associée.

☞ Vous chercherez dans le tableau ci-dessous la conductivité γ de la solution étalon (au besoin, interpoler linéairement entre deux valeurs) :

θ (°C)	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
γ (S.m^{-1})	0,2193	0,2243	0,2294	0,2345	0,2397	0,2449	0,2501	0,2553	0,2606	0,2659

☞ L'incertitude sur la température induit une incertitude sur la conductivité : calculez là !

4. Mesures de la constante k_c d'une cellule conductimétrique

Ce TP se propose de **comparer deux méthodes expérimentales**, pour mesurer la valeur de cette constante.

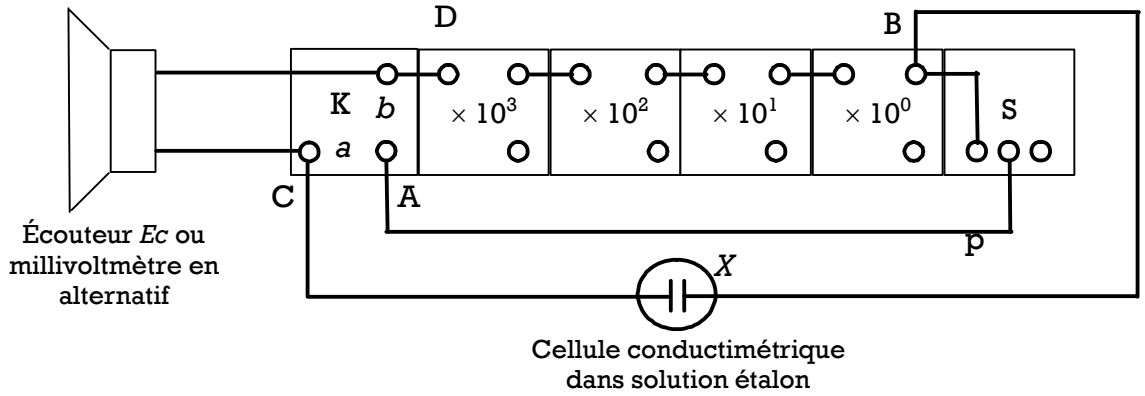
- Le **pont de Kohlrausch** qui s'apparente au pont de Wheatstone dans son principe général.
- Le **conductimètre**, pour lequel il faudra toujours garder à l'esprit qu'il s'agit d'un appareil de mesure électrique.

Vous manipulerez en recherchant toujours les causes d'erreurs et les incertitudes.

4.1. Utilisation d'un pont de Kohlrausch

C'est un pont de Wheatstone alimenté en alternatif où la solution contenue entre les électrodes constitue la résistance à mesurer.

a. Montage



▫ *S* source alternative utilisée sur la sortie 2000 Ω

▫ *Ec* écouteurs : le ***minimum*** de son traduit le minimum de courant dans la branche CD, donc l'équilibre du pont.

▫ *K* boîte tête de pont ou boîte de rapport sur laquelle on affiche le rapport des résistances *a* et *b*.

▫ La résistance variable *R* est constituée par une série de boîtes à décades.

▫ *X* représente la résistance de la portion d'électrolyte comprise entre les électrodes de la cellule conductimétrique.

b. Technique d'une mesure

☞ Plonger la cellule dans la solution étalon en veillant à ce qu'aucune bulle d'air ne se trouve entre les électrodes.

☞ Arrêter l'agitation de la solution pendant le temps de la mesure.

☞ Mettre les boîtes à décades constituant *R* à leur valeur maximum et la boîte de rapport sur 1.

☞ Appuyer sur l'interrupteur du vibreur *S* pour alimenter le montage. L'oreille est un bon détecteur, mais elle se fatigue vite ! Vous obtiendrez de meilleurs résultats en manipulant rapidement et en coupant l'alimentation de la source sonore ; ce qui évitera également une usure de la pile qui l'alimente.

☞ Diminuer progressivement la valeur de *R* en agissant d'abord sur la boîte de valeur la plus forte. Le son émis par les écouteurs doit diminuer. Quand il augmente de nouveau, reculer d'un cran la valeur de la boîte et passer à la boîte de rang inférieur. On cherchera ainsi à obtenir de proche en proche le minimum d'intensité sonore dans les écouteurs.
Quand ce minimum est atteint, nous obtenons :

$$X = \frac{a}{b} \cdot R \qquad \text{avec} \qquad \frac{a}{b} = K$$

☞ Si la lecture de R ne donne qu'un ou deux chiffres, affiner le résultat, en recommençant la mesure, en prenant un rapport K plus faible (0,1 ou 0,01).

☞ Apprécier l'incertitude due à la sensibilité du système de mesure $u_S(X)$.

c. Exploitation de la mesure au calcul de la constante de cellule

☞ Calculer la constante k_c de la cellule :

$$k_c = \frac{l}{s} = \frac{\gamma}{G} = R \cdot \gamma \qquad \text{en cm}^{-1} \text{ ou m}^{-1}$$

☞ Rappeler l'incertitude de sensibilité $u_S(X)$.

☞ Noter aussi la précision garantie par le constructeur sur les boîtes et en déduire l'incertitude de justesse $u_j(X)$.

☞ Combiner ces deux incertitudes pour obtenir l'incertitude sur X.

☞ Conclure en donnant la valeur de X à retenir sous la forme $X \pm u(X)$.

4.2. Utilisation du conductimètre Tacussel CDM 210

Vous veillerez à utiliser cet appareil conformément à la notice du constructeur.

Vous y rechercherez l'incertitude de mesure.

a. Mode d'emploi de l'appareil

① Allumez l'appareil (bouton rouge sur la face arrière)et attendre au moins trois secondes

② Appuyez sur *MODE* : Sélection de la grandeur conductivité γ ou résistivité ρ en appuyant sur ⌫ ou sur ⌦

Appuyez sur ☑ : Sélection de la gamme *AUTO* en appuyant sur ⌫ ou sur ⌦

Appuyez de nouveau sur ☑ :Sélection de l'unité (S/m) en appuyant sur ⌫ ou sur ⌦

Appuyez encore sur ☑ : Sélection de AUTOREAD en appuyant sur ⌫ ou sur ⌦

③ Appuyer sur CELL : la valeur d'un précédent étalonnage s'affiche.

Appuyez de nouveau sur *CELL* : Plonger la cellule dans la solution étalon (si ce n'est déjà fait !)

Appuyez sur ☑ : A l'aide des touches ⌫ et ⌦ , ajuster la valeur de γ **C'est celle indiquée sur la première ligne de l'afficheur !**. Quand l'indication *STAB* apparaît, lire la constante de cellule <*CTE CELLULE*> en cm^{-1}.

④ Par la suite, pour obtenir une mesure, il suffit d'appuyer sur *SAMPLE* et d'attendre la stabilisation *STAB*.

b. Valeur obtenue et comparaison des deux méthodes

☞ Suivez le mode d'emploi ci-dessus pour relever la valeur affichée par le conductimètre. Évaluez son incertitude.

☞ Comparez-la à celle trouvée avec le pont de Kohlrausch. Y a-t-il une méthode plus juste que l'autre ?

Durant la suite du TP,
vous utiliserez le conductimètre avec la cellule étalonnée.

5. Contrôle de la pureté d'une eau

5.1. Eau de ville

☞ Mesurez sa conductivité.

☞ Appréciez l'incertitude sur cette mesure (**utilisation de la notice**).

Conséquences pratiques

☞ A partir des résultats obtenus, envisager les conséquences pratiques sur les :
- précautions lors de la manipulation de circuits électriques sous tension ;
- interventions sur des feux d'origine électrique ;
- tests de contrôle de la pureté d'une eau.

5.2. Eau permutée du laboratoire

☞ Mesurez sa conductivité en opérant le plus rapidement possible entre le remplissage du Becher au robinet et la mesure.

☞ Appréciez l'incertitude sur cette mesure.

a. Modèle de conductivité d'une eau théoriquement pure

L'eau est le siège d'une réaction d'auto ionisation :

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^- \text{ avec } K_e = \left[H_3O^+\right]\left[OH^-\right] = h \cdot \omega$$

où $K_e = h^2$ (soit pK_e = 2 pH) dans l'eau rigoureusement pure.

La mesure de la conductivité de l'eau permettra d'accéder à une valeur de h.

En effet :

$$\gamma = \sum C_i \cdot \lambda_i \cdot z_i \qquad \text{avec } C_i \text{ en mol.m}^{-3}$$

$$\Rightarrow \quad \gamma = 10^3 \times h \cdot (\lambda^\circ_{H_3O^+} + \lambda^\circ_{OH^-})$$

$$\Rightarrow \quad h = \frac{\gamma}{10^3(\lambda^\circ_{H_3O^+} + \lambda^\circ_{OH^-})}$$

Données numériques

θ	$\lambda^0_{H_3O^+}$	$\lambda^0_{HO^-}$	γ	h	K_e	pK_e
(°C)	($S.m^2.mol^{-1}$)	($S.m^2.mol^{-1}$)	($S.m^{-1}$)	(mol/L)		
18	315.10^{-4}	174.10^{-4}	4.10^{-6}	$0{,}818.10^{-7}$	$6{,}69.10^{-15}$	14,17
20	350.10^{-4}	198.10^{-4}	$5{,}5.10^{-6}$	10^{-7}	10^{-14}	14

☞ La valeur de γ que vous avez mesuré vous permet-elle d'affirmer que l'eau permutée du laboratoire est pure ?

☞ Calculer la concentration h et en déduire le pH.

☞ Conclure sur la validité de ce modèle.

b. Modèle de l'eau carbonatée

En fait, l'eau permutée du laboratoire n'a pas été préparée, ni conservée à l'abri de l'air. Il s'établit un équilibre avec le dioxyde de carbone présent dans l'air :

$$CO_{2\,(g)} \leftrightarrow CO_{2\,(aq)}$$

et dans l'eau :

$$CO_{2\,(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_a = 10^{-6,4}$$

dans cette solution saturée en dioxyde de carbone, on a donc :

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-] = h$$

et la conductivité doit être de la forme :

$$\gamma = 10^3 \times h \cdot (\lambda^\circ_{HCO_3^-} + \lambda^\circ_{H_3O^+}) \quad \textbf{avec} \quad \lambda^\circ_{HCO_3^-} = 44{,}5 \times 10^{-4}\ \mathrm{S.m^2.mol^{-1}}$$

- A partir de la valeur mesurée de la conductivité, calculez h en utilisant la relation ci-dessus. En déduire le pH de l'eau permutée du laboratoire.
- Utiliser les données ci-dessus pour calculer la concentration de dioxyde de carbone dissous dans l'eau.
- Conclure sur la validité de ce modèle.

Vous veillerez à exprimer convenablement les différents résultats.

5.3. Exemple d'application industrielle

Une installation de déminéralisation d'eau destinée à la production d'eau "pure" peut-être entièrement automatisée. Une sonde conductimétrique surveille la conductivité de l'eau à la sortie des colonnes. L'eau pure, très pauvre en ions, est très peu conductrice.

Dès que la conductivité atteint un certain seuil haut, c'est le signe que les résines échangeuses d'ions ont perdu de leur efficacité et laissent passer des ions étrangers à l'eau.

La comparaison entre la valeur du signal de mesure et le seuil adopté entraîne , dès qu'il y a égalité, la fermeture des vannes d'alimentation en eau brute et la mise en route d'un cycle de régénération des résines.

C'est encore la comparaison entre le signal de mesure et la valeur seuil qui entraînera l'arrêt des opérations de rinçage des résines dès que le signal se sera abaissé jusqu'à un niveau seuil bas.

La plupart des installations comportent deux unités en parallèle, la seconde étant mise en service pendant le cycle de régénération de la première. On assure ainsi une production en continu.